



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : 0 657 436 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : 94810637.2

(51) Int. Cl.⁸ : C07D 221/18, C07D 471/06,
C07C 69/76, C07C 233/64,
C09B 5/62

(22) Anmeldetag : 03.11.94

(30) Priorität : 12.11.93 CH 3401/93

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
14.06.95 Patentblatt 95/24

(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB LI

(71) Anmelder : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : Langhals, Heinz, Prof. Dr.
Eichendorffstrasse 40
D-85521 Ottobrunn (DE)
Erfinder : Leonhard, Feller
Forststrasse 65
D-85521 Riemerling (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäurederivaten, die so hergestellten Derivate und deren Verwendung.

(57) Durch die Umsetzung des technisch gut zugänglichen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrids (3) mit bestimmten primären Aminen in Gegenwart von Wasser werden Perylen-3,4-dicarbonsäurebisimide (2) erhalten. Durch deren Verseifung wird das Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in präparativem Maßstab dargestellt, das mit beliebigen primären Aminen ebenfalls zu den entsprechenden Imiden, 2 umgesetzt wird. Die Kondensation des Anhydrids mit Diaminen führt zu neuen Typen von Farbstoffen, Perylen-3,4-dicarbonsäureamidinen, mit sehr guten Echtheiten. Beansprucht werden auch bestimmte Perylen-3,4-dicarbonsäurediester, -esteramide, -diamide, -amidine sowie Perylen-3,4-dicarbonylderivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sowie deren Verwendung. Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich zum Beispiel als Farbmittel für die Massfärbung von hochmolekularem organischem Material, zur Verwendung im Sicherheitsdruck, als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, als Laserfarbstoffe, sowie für die Herstellung von Druck-Tonern, Farbfiltern, organischen Photorezeptoren, Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzelementen oder Sonnenkollektoren, sowie, bei bestimmten substituierten Verbindungen auch als Rheologieverbesserer.

EP 0 657 436 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäurederivaten, die neuen so hergestellten Derivate, sowie deren Verwendung als hoch leuchtende Fluoreszenzfarbstoffe.

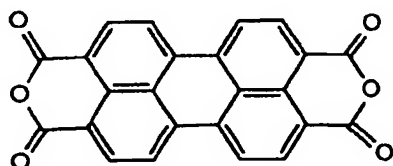
Während die Perylenfarbstoffe, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (1) seit langer Zeit als hoch leuchtende Küpenfarbstoffe und Pigmente, sowie in neuerer Zeit auch als Fluoreszenzfarbstoffe in homogener Lösung Verwendung finden (siehe z.B. H. Zollinger, Color Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987), sind erstaunlicherweise von den Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden (2) nur wenige, spezielle Vertreter bekannt.

Während für 1 durch die Kondensation des technisch dargestellten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrids (3) mit primären Aminen ein allgemeiner Syntheseweg zur Verfügung steht, existiert kein präparativer Zugang zu dem analogen Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (4); 4 ist lediglich über eine Gasphasendecarboxylierung von 3 in verschwindenden Mengen erhalten worden (Z. Iqbal, D.M. Ivory, H. Eckhardt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988, 158b, 337).

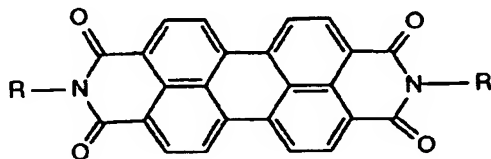
Für die Darstellung der wenigen, bekannten N-substituierten Derivate von 2 mußte daher ein Umweg beschritten werden, der allerdings die Auswahl der Substituenten am Imidstickstoff stark einschränkt. Hierfür wurde zunächst das seit 1929 bekannte (DE-PS 486,491), unsubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimid 2a sulfoniert und dann verseift, wobei das sulfonierte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid 6 entsteht. Dieses läßt sich mit kurzkettigen (genügend hydrophilen), endständigen, aliphatischen Aminen zu den sulfonierten Dicarbonsäureimiden (7) kondensieren. Die Darstellung der entsprechenden Farbstoffe (2) erfolgt durch Desulfonierung in halbkonzentrierter Schwefelsäure. Die dafür erforderlichen rauen Reaktionsbedingungen, die zu Sulfonierungen und Eliminierungen führen können, und die Probleme bei der präparativen Reinigung von sulfonierten Perylen-Derivaten schränken das Verfahren stark ein, so daß bisher nur Substanzen mit den Resten (Wasserstoff) Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl, Isobutyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Octyl, 2-Hydroxyethyl, Phenyl, p-Tolyl und p-Anisyl dargestellt worden sind (Y. Nagao, T. Misono, Chem. Abstr. 85:20928s; Y. Nagao, T. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, 52, 1723; Y. Nagao, T. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1575).

Ein Versuch, N-substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide mit verschiedenen N-Substituenten, wie z.B. die Verbindung 2c unten, aus den in der Zwischenzeit präparativ gut zugänglichen Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9,10-dicarbonsäureimiden (H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, Chem. Ber. 1991, 124, 529) analog zu dem im Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1575 für wenige oben erwähnte einfache Imide beschriebenen Verfahren durch Decarboxylierung herzustellen führte nur zu geringen Ausbeuten (max. 4%), so daß dies ebenfalls keinen allgemeinen Syntheseweg zu 2 darstellt.

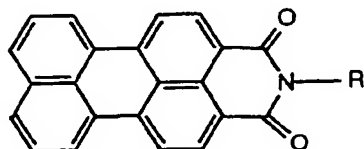
Bei der Kondensation des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrids 3 mit primären Aminen wird üblicherweise in hohen Ausbeuten das entsprechende Perylentetracarbonsäurebisimid 1 erhalten. Führt man aber die Kondensation in Gegenwart von Wasser bei hohen Temperaturen unter Druck und in Gegenwart bestimmter Reagenzien durch, so findet man zum Erstaunen neben den erwarteten Bisimiden 1 auch die Monoimide 2.



3

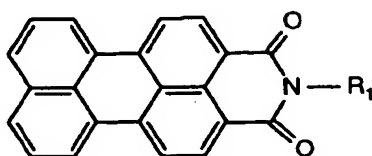


1



2

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel I



(I).

worin R_1 für eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe steht oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrids mit einem primären Amin R_1-NH_2 bei einer Temperatur von 150-350°C und unter Druck, in Gegenwart von Wasser sowie in Gegenwart eines Zink-, Blei-, Calcium- oder Magnesiumsalzes und eines stickstoffhaltigen Heterocyclus als Base. Der bevorzugte Temperaturbereich ist bei etwa 180-250°C. Als besonders geeignet hat sich auch eine Reaktionstemperatur von 190°C oder von 210-220°C erwiesen.

Für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besonders geeignete Salze sind Bleiacetat, Zinkchlorid und insbesondere Zinkacetat.

Besonders geeignete stickstoffhaltige Heterocyclen sind Chinolin, Pyridin und insbesondere Imidazol. Vorzugsweise wird die Umsetzung in der jeweiligen heterocyclischen Verbindung als Lösungsmittel durchgeführt.

Die Umsetzung verläuft besonders gut mit primären Aminen, welche einen sterisch gehinderten, vorzugsweise löslichmachenden organischen Rest R_1 aufweisen. Als besonders geeignete Reste R_1 haben sich insbesondere die folgenden Reste erwiesen: 2,5-Di-tert-butylphenyl, 2,5-Di-tert-butyl-4-nitrophenyl, 4-tert-Butylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 1-Hexylheptyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Adamantyl oder 4-Carbamoylphenyl.

Die optimale Menge des für die erfindungsgemässe Umsetzung zugesetzten Wassers, des primären Amins R_1-NH_2 , oder des verwendeten Salzes kann von Fall zu Fall variieren. Bei der Herstellung des Monoimids **2b** (R_1 gleich 2,5-Di-tert-butylphenyl) aus dem Bisanhydrid **3** kann man geeigneterweise etwa 0.7 ml Wasser/mmol **3**, etwa 1.6 mol 2,5-Di-tert-butylanilin/mol **3** und etwa 135 mg Zinkacetat/mmol **3** einsetzen.

Unter diesen Bedingungen erhält man die Verbindung **2b** in einer isolierte Ausbeute von etwa 50%. Der Rest ist im wesentlichen nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, Perylen und das entsprechende Bisimid **1b**, welche leicht chromatographisch abgetrennt werden können. Die optimale Reaktionstemperatur ist etwa 190°C. Bei höheren Temperaturen werden größere Anteile an Perylen erhalten, und bei niedrigeren Temperaturen sinkt die Ausbeute. Für die Aufarbeitung kann es günstig sein, die Reaktion bei der höheren Temperatur von 210-220°C und bei einer kürzeren Reaktionszeit von etwa 7-8 h durchzuführen. Die Ausbeute ist dann zwar etwas geringer, und es wird auch mehr Perylen gebildet, dieses kann aber sehr leicht chromatographisch abgetrennt werden. Dagegen entsteht dann kaum das entsprechende Bisimid **1b**, dessen Abtrennung etwas schwieriger ist.

Mit einer Ausbeute von 50% bei der Umsetzung im Autoklaven ist das Monoimid **2b** ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids **4**. Hierfür wird **2b** beispielsweise mit KOH in tert-Butylalkohol umgesetzt, und es erfolgt die Verseifung zum Monoamid der Perylen-3,4-dicarbonsäure. Wird die alkalische Lösung des so erhaltenen Monoamids angesäuert, so erfolgt zum Teil eine weitere Verseifung, wobei das gewünschte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**) gebildet wird (zum Teil erfolgt eine Rückreaktion zum Ausgangsmaterial **2b**). Als besonders geeignete Säure hat sich dabei 50 proz. Essigsäure erwiesen, wobei Ausbeuten an **4** von über 60% erreicht werden; auf den Umsatz bezogen beträgt die isolierte Ausbeute an **4** sogar über 90%. Der restliche Anteil an Cyclisierungsprodukt **2b** läßt sich dabei problemlos durch Lösen mit heißer Kaliumcarbonat-Lösung, Filtrieren und Ausfällen mit Essigsäure abtrennen, so daß das Anhydrid **4** in hoher Reinheit erhalten wird.

Das so erhaltene Anhydrid **4** kann mit beliebigen primären Aminen zu den Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden (**2**) unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen, z.B. mit Zinkacetat in Imidazol oder Chinolin, kondensiert werden.

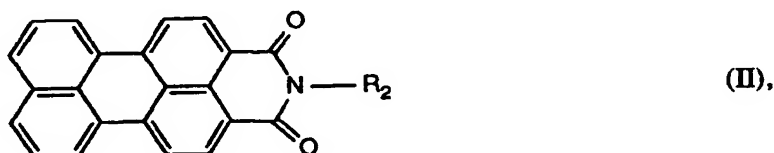
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der oben angegebenen Formel I durch Umsetzung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids mit einem primären Amin R_1-NH_2 bei einer Temperatur von 150-350°C und unter Druck in Gegenwart von einem Zink-, Blei-, Calcium- oder Mangansalzes und eines stickstoffhaltigen Heterocyclus als Base.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-

dicarbonsäureimiden der oben angegebenen Formel I durch Umsetzung von Perylen-3,4-carboximid mit einem, vorzugsweise primären, Alkylhalogenid R_1-X , vorzugsweise mit einem Alkylbromid oder -iodid, bei einer Temperatur von vorzugsweise 20-100°C, in Gegenwart einer starken Base. Besonders geeignete Basen sind Alkoholate oder Hydroxyde, insbesondere Natriummethylat oder Kaliumhydroxyd. Geeignete Lösungsmittel für die Deprotonierung sind bei Verwendung von KOH-Pulver aprotische Lösungsmittel, wie besonders Dimethylsulfoxyd, während bei Verwendung von Natriummethylat auch Alkohole, besonders Methanol, eingesetzt werden können. Besonders geeignete Lösungsmittel für die Alkylierung sind aprotische polare Lösungsmittel, wie insbesondere Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon.

Mit wenigen Ausnahmen handelt es sich bei den nach den beiden oben definierten erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide (2) um noch neue Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch neue Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel II



worin R_2 für eine mindestens 9 C-Atome aufweisende Alkylgruppe steht oder Cycloalkyl, Aralkyl, einen heterocyclischen aromatischen Rest oder einen carbocyclischen aromatischen Rest mit insgesamt mindestens 8 C-Atomen bedeutet.

Aus den oben beschriebenen und nun gut zugänglichen Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden (2) und Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (4) lässt sich problemlos durch Anwendung allgemein bekannter Umsetzungen eine Vielzahl von Derivaten der Perylen-3,4-dicarbonsäure herstellen.

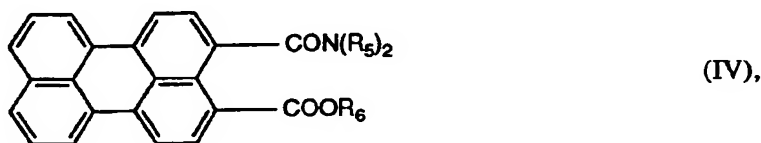
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit Perylen-3,4-dicarbonsäurediester der Formel III



worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten. Diese Verbindungen können zum Beispiel durch Hydrolyse eines Monoimids oder des Monoanhydrids und beispielsweise anschließende Alkylierung des Hydrolyseproduktes hergestellt werden. So kann das Anhydrid 4 mit Natriummethylat und Methyljodid (oder auch Dimethylsulfat) - (vgl. auch DE-A 2,512,516) - oder beispielsweise mit Propylbromid und Kaliumt-butylat in N-Methylpyrrolidon zum Dimethylester bzw. zum Di-n-propylester umgesetzt werden. Diese Ester bilden gelbe Lösungen, die intensiv gelbgrün fluoreszieren.

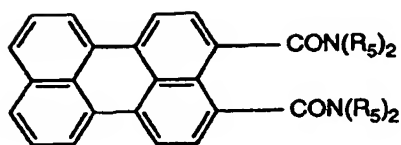
Von Interesse ist auch die Perylen-3,4-dicarbonsäure und deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, wie z.B. K-, Na-, Mg-, Ca-, oder Sr-Salze.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Perylen-3,4-dicarbonsäureesteramide der Formel IV



worin die beiden R_5 gleich oder verschieden sind, und worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten. Diese Verbindungen können zum Beispiel durch partielle Hydrolyse eines definitionsgemässen Perylen-3,4-dicarbonsäureimids, gegebenenfalls gefolgt durch Alkylierung bzw. Arylierung des so erhaltenen Produktes hergestellt werden.

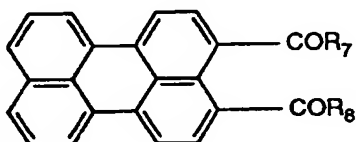
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Perylen-3,4-dicarbonsäurediamide der Formel V



(V),

worin die beiden R_5 gleich oder verschieden sind und H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten. Diese Produkte können zum Beispiel durch partielle Hydrolyse eines definitionsgemässen Perylen-3,4-dicarbonsäureimids und anschliessende Umsetzung des Produktes mit einem geeigneten Amin hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonylderivaten der Formel VI

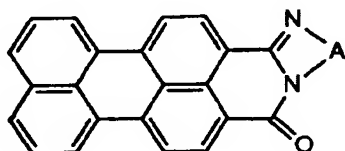


(VI),

worin R_7 und R_8 unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten, durch Reduktion der Perylen-3,4-dicarbonsäure oder durch Reduktion der oben beschriebenen Diester der Formel III, und anschliessende Reaktion mit C-Nukleophilen. Bisher sind nur wenige Dicarbonylderivate der Formel VI beschrieben worden, wobei die bekannten Derivate (vgl. Beilstein, E III 7, 4523 und 4526) durch Friedel-Crafts Acylierung des Perylens hergestellt worden sind.

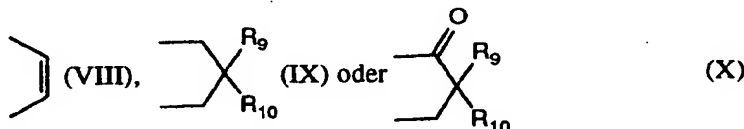
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch neue Perylen-3,4-dicarbonylderivate der Formel VI worin R_7 und R_8 die oben angegebene Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass R_7 und R_8 nicht gleichzeitig Phenyl, p-Tolyl oder 4-Chlorphenyl sind.

Die Umsetzung der definitionsgemässen Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydride mit primären Diaminen führt zu weiteren neuen Verbindungen, den Perylen-3,4-dicarbonsäureamidinen der Formel VII



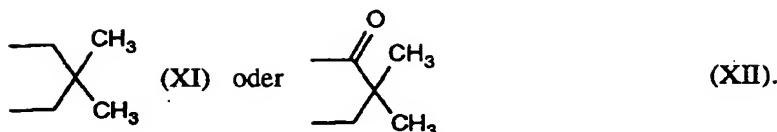
(VII),

worin A für C_5 - C_7 -Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen, Pyridylen, einen höher kondensierten aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest oder einen zweiwertigen Rest der Formel VIII, IX oder X

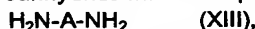


steht, wobei A durch Halogen, Alkyl, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, und R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder 4-Tolyl sind, welche ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Bevorzugte Perylenamidine der Formel VII sind Verbindungen, worin A 1,2-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,2-Phenylen, 2,3- oder 1,8-Naphthylen, 2,3- oder 3,4-Pyridylen, 9,10-Phenanthrylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel VIII, IX oder X bedeutet, und insbesondere solche worin A 1,2-Phenylen, 1,8-Naphthylen oder ein zweiwertiger Rest der Formel VIII, XI oder XII ist



Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylenamidinen der Formel VII durch Umsetzung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids mit einem primären Diamin der Formel XIII



wobei A die oben angegebene Bedeutung hat, mit der Massgabe, dass A nicht ein Rest der Formel VIII ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Perylenamidinen der Formel VII, worin A für einen Rest der Formel VIII steht, durch Umsetzung eines gegebenenfalls substituierten Imidazols mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart sterisch gehinderter Amine oder in Gegenwart tertiärer Amine, wie z.B. 3-Amino-3-ethylpentan oder 2,6-Di-tert-butylpyridin durchgeführt.

Bedeutung die oben definierten Reste R_1 bis R_8 Alkyl, so handelt es sich vorzugsweise um C_1 - C_{41} -Alkyl. Die Reste können geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugt sind sekundäre Alkylreste, wie z.B. 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl oder 1-Nonyldecyl.

Reste R_1 bis R_8 Aralkyl bedeuten z.B. Benzyl.

Reste R_1 bis R_8 Cycloalkyl können mono- oder auch polycyclisch sein und haben vorzugsweise 3-12 Kohlenstoffatome im Ring. Beispiele geeigneter Reste sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Decalinyll oder Adamantyl.

Carbocyclische oder heterocyclische aromatische Reste R_1 bis R_8 können ebenfalls einen oder mehrere, gegebenenfalls kondensierte Ringe aufweisen, welche vorzugsweise fünf- oder sechsgliedrig sind. Die heterocyclischen aromatischen Reste haben vorzugsweise ein, zwei oder drei Heteroatome, insbesondere N-, O-, oder S-Atome im Ring. Die carbocyclischen aromatischen Reste weisen vorzugsweise 6-12 C-Atome auf. Beispiele geeigneter Reste sind Phenyl, Tolyll, Naphthyl oder Biphenyl. Geeignete heterocyclische aromatische Reste sind z.B. Furyll, Thienyll, Pyrrolyll, Imidazolyl, Pyrazolyl, Isothiazolyl, Isoxazolyl, Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolyl, Isoindolyl, Indazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Quinazolinyl oder Carbazolyl.

Die erfindungsgemässen Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate der Formeln I bis VII sind vorzugsweise im Perylen-Ringsystem nicht substituiert. Sie können aber auch einen oder mehrere, in der Regel jedoch höchstens sechs Substituenten im Ringsystem aufweisen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylaryl, Alkylmercapto, Arylmercapto, einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest oder Chloro, Bromo, Nitro, $-\text{SO}_3\text{H}$ (sowie deren Metallsalze oder deren Ammoniumsalze) oder $-\text{SO}_3\text{R}$ (wobei R für Alkyl oder Aryl steht), Amino, Acylaminomethyl, wie z.B. Acetylaminomethyl, Alkylamino, Arylamino, Phthalimidomethyl, Aminomethyl, Dimethylaminomethyl (hergestellt zum Beispiel durch Spaltung des entsprechenden Phthalimido-Derivats), Pyrazolomethyl, sein können.

Die letztgenannten sulfo- bzw. amino-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate eignen sich insbesondere als Rheologieverbesserer. Entsprechende Derivate anderer Pigmentsysteme, wie z.B. der Phthalocyaninpigmente oder der Quinacridonpigmente sowie deren Herstellung sind beispielsweise aus US 4,981,888, EP-A 356,390, EP-A 508,704, US 5,212,221 oder EP-A 485,337 bekannt. Die vorliegenden substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate können auf analoge Weise hergestellt werden.

Vorzugsweise sind der Substituent bzw. die Substituenten in 1-, 9-, bzw. 1,6-, 1,9-, 2,5-, 7,12-, 8,11- oder 9,10-Stellung. Die substituierten Perylenderivate weisen vorzugsweise einen oder zwei Substituenten im Ringsystem auf, und bei disubstituierten Verbindungen sind die Substituenten vorzugsweise gleich.

Die substituierten Perylenderivate können aus den entsprechenden nicht substituierten Verbindungen nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden oder auch durch Umwandlung eines bereits substituierten anderen Derivates (z.B. substituierte Diester aus substituierten Imiden) synthetisiert werden. Als Beispiel wird im Folgenden die Herstellung der Nitro-, Amino- und Bromo-Derivate beschrieben.

Die Perylendicarbonsäureimide (2) können z.B. mit verschiedenen Reagenzien nitrirt werden. Eine Umsetzung von 2b (R_1 gleich 2,5-Di-tert-butylphenyl) mit Salpetersäure in Eisessig führt zu einer Vielzahl an Produkten, von denen das 1,6-Dinitro-Derivat chromatographisch problemlos mit einer Ausbeute von 13% isoliert werden kann.

Bei einer Reaktion von 2c (R_1 gleich 1-Hexylheptyl) mit Salpetersäure in Acetanhydrid lassen sich chromatographisch 8% des 1-Nitro-Derivats, 35% des 1,9-Dinitro-Derivats und 14% des 9,10-Dinitro-Derivats isolieren.

Eine Nitrierung von 2c mit N_2O_4 in Methylenchlorid erzeugt ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem

7% der 1-Nitro-Verbindung chromatographisch abgetrennt werden kann. Eine Katalyse der Reaktion durch Methansulfonsäure fördert eine Zweitsubstitution. Es werden dann 12% 1,6-Dinitro-, 36% 9-Nitro-, 9% 2,5-Dinitro- und 25% 9,10-Dinitro-Substitutionsprodukt gefunden.

Die Nitrierung von 2c durch N_2O_4 in Methylenchlorid wird stark durch Licht beeinflusst. Wegen der breiten Lichtabsorption von 2c im sichtbaren Bereich reicht hierfür bereits normales Tageslicht völlig aus, und die Photoreaktionen laufen mit hohen Quantenausbeuten ab.

Wird die Nitrierung von 2c mit N_2O_4 in Methylenchlorid bei völliger Dunkelheit durchgeführt, so lassen sich als Reaktionsprodukt 55% des 9-Nitro-Derivats als Reinsubstanz isolieren. Der Rest ist fast ausschließlich nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, das leicht abgetrennt werden kann. Diese Reaktion ist daher der beste Weg, das 9-Nitro-Derivat in präparativem Maßstab herzustellen.

Die 9-Nitroverbindung läßt sich mit Eisen in Eisessig zum 9-Amin reduzieren, von dem direkt 30% erhalten werden. Durch eine chromatographische Aufarbeitung der Rückstände lassen sich weitere 20% isolieren. Bessere Resultate werden bei der Reduktion mit Eisen in Salzsäure erzielt. Hiermit läßt sich das Amin direkt in 85% Ausbeute isolieren.

Das oben erwähnte 9-Amin ist im Gegensatz zu den Perylenfarbstoffen 1 bemerkenswert stark positiv solvatochrom. Sein Absorptionsmaximum wird von 554 nm in Chloroform bis zu 602 nm in Methanol verschoben. Da der Farbstoff verhältnismäßig lichtecht ist und außerdem schwach fluoresziert, ist er für die Erzeugung der dritten harmonischen Welle in einer nichtlinearen Optik über einen Resonanz-Effekt von Interesse.

Eine Derivatisierung von 2c mit Brom (vgl. auch Y. Nagao, Y. Abe, T. Misono, Dyes. Pigm. 1991, 16, 19) in Chlorbenzol liefert in 63% Ausbeute das 9-Brom-Derivat neben mehrfach bromierten Produkten. Die Reaktion entspricht damit der Nitrierung unter Lichtausschluß. 2b läßt sich analog bromieren. Es entstehen bei der Reaktion jedoch auch polybromierte 2b, die nicht abzutrennen waren. Wird die Bromierung dagegen in Chlorbenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat ausgeführt, so kann man 77% 9-Brom-2b isolieren.

Die erfindungsgemässen Perylen-3,4-dicarbonsäurederivate der Formeln I bis VII fluoreszieren in Lösung sehr stark und mit hohen Quantenausbeuten. An Lichtechtheit übertreffen sie sogar die als außerordentlich photostabil bekannten Perylenfarbstoffe (Perylenbisimide 1, oben), welche die zur Zeit stabilsten Fluoreszenzfarbstoffe überhaupt sind. So bleicht z.B. das Monoimid 2b in Dimethylformamid-Lösung um einen Faktor 20 langsamer als 1b aus. Ähnliche Ergebnisse werden für die anderen Farbstoffe 2 gefunden. Die Löslichkeit der Farbstoffe ist im allgemeinen höher als die der entsprechenden Perylenfarbstoffe 1. Die verhältnismäßig schmale Absorptions- und Fluoreszenzbande der erfindungsgemässen Verbindungen führt zu brillanten Farbtönen. Günstig für eine große Farbstärke ist die nahezu rechteckförmige Absorptionsbande.

Als Feststoffe bilden die erfindungsgemässen Verbindungen leuchtend rote Pigmente, welche überraschenderweise auch als Feststoffe intensiv fluoreszieren. Sie sind daher auch als lichtechte Fluoreszenzpigmente interessant. Bei wohlgeordneten Kristalliten wird in der Regel jeweils eine intensive, langwellige Fluoreszenzbande erhalten. Wird dagegen die Substanz sehr fein pulverisiert oder schnell aus einer Lösung gefällt, so wird die kürzerwellige Fluoreszenzbande zur intensitätsstärksten, und das Feststoffspektrum ähnelt dann mehr den Fluoreszenzspektrum von Lösungen, ist demgegenüber aber leicht hypsochrom verschoben.

Die Fluoreszenz der Perylenamide der Formel VII ist im Vergleich zu den Perylenimidfarbstoffen langwellig verschoben. Als Feststoffe bilden diese Substanzen ebenfalls rote Farbpigmente.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich anhand ihrer Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen.

So können sie beispielsweise als Pigmente für die Massgefärbung von Kunststoffen oder Lacken eingesetzt werden. Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher in der Masse eingefärbtes hochmolekulares organisches Material enthaltend eine Verbindung der Formel I bis VII, sowie ein Verfahren zum Färben von hochmolekularem organischem Material in der Masse unter Verwendung dieser Verbindungen.

Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyolefine, Polyvinylchlorid, Fluorpolymerisate, wie z.B. Polyfluorethylen, Polytrifluorchloroethylen oder Tetrafluoräthylen/Hexafluorpropylen-Mischpolymerisat, Silikonharze, insbesondere aber Ingenieurwerkstoffe (Engineering Plastics), wie z.B. Polycarbonate, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polystyrol, ABS, Polyester, insbesondere Polyalkylenterephthalate, wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide, Polyetherketone, Polyurethane, einzeln oder in Mischungen. Zweckmässig werden die erfindungsgemässen Verbindungen in einer Konzentration von 0.01 bis 10, vorzugsweise 0.01-5 Gew.%, bezogen auf das Polymere, eingesetzt.

Als Beispiele für Polyolefine, die mit den erfindungsgemässen Verbindungen gefärbt werden können, seien Polyethylen hoher und niederer Dichte (HD-PE, LD-PE und LLD-PE), Polyisobutylen und insbesondere Polypropylen, sowie Copolymere von Polyolefinen mit z.B. Polyethern, Polyetherketonen oder Polyurethanen, erwähnt. Bevorzugt ist Polypropylen.

Die Färbung erfolgt nach den üblichen Verfahren, beispielsweise durch Mischen einer erfindungsgemässen Verbindung oder eines Gemisches solcher Verbindungen mit dem Kunststoffgranulat oder -pulver, ohne

es vorher in ein Präparat einarbeiten zu müssen, und Extrudieren der Mischung zu Fasern, Folien oder Granulaten. Letztere können dann beispielsweise im Spritzgussverfahren zu Gegenständen verformt werden.

Die erhaltenen rot fluoreszierenden Ausfärbungen weisen hohe Reinheit und hohe Sättigung auf und zeichnen sich durch gute Transparenz sowie durch gute Beständigkeit, insbesondere gegen Licht aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen im Sicherheitsdruck, als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, als Laserfarbstoffe, sowie für die Herstellung von Druck-Tonern ("non-impact printing toners"), Farbfiltern, organischen Photorezeptoren, Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzelementen oder Sonnenkollektoren.

Erfindungsgemässe Verbindungen, welche einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -SO₃H (sowie deren Metallsalze oder deren Ammoniumsalze) oder -SO₃R (wobei R für Alkyl oder Aryl steht), Amino, Acylaminomethyl, wie z.B. Acetylaminomethyl, Alkylamino, Arylamino, Phthalimidomethyl, Aminomethyl, Dimethylaminomethyl (hergestellt zum Beispiel durch Spaltung des entsprechenden Phthalimidoderivats) oder Pyrazolomethyl aufweisen, können zudem als Rheologieverbesserer eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1-4: Herstellung von Perylendicarboximiden aus Perylentetracarbonsäurebisanhydrid im Autoklav

Beispiel 1: N-(2,5-Di-*t*-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (2b)

In einem 100 ml fassenden Autoklav wird eine Mischung aus 3.66 g (9.34 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid mit 18.7 g Imidazol, 1.32 g Zinkacetatdihydrat, 8.0 ml (450 mmol) Wasser und 1.05 g (5.12 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin (hergestellt gemäss Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1958, 77, 491) 23 h auf 210°C erhitzt. Nach Reaktionsende wird die Mischung mit Ethanol aus dem Autoklaven gespült, mit Wasser und konz. Salzsäure versetzt und solange gekocht, bis aller Ethanol verdampft ist. Man saugt den braunroten Rückstand ab und kocht ihn mit 10proz. Kaliumcarbonatlösung 1 h lang. Der Rückstand wird abgesaugt, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Man erhält hierbei Perylen als Vorlauf (gelb, blau fluoreszierend) gefolgt von N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (2b) und dann N,N'-Bis(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboximid (1b). Ausb. 2.40 g (50.5%), Schmp. >300°C. R_f (CHCl₃/Silikagel) = 0.85. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 489 nm (35300), 512 (33590). Fluoreszenz (CHCl₃, Anr. 489 nm) λ_{max} (I_{rel}) = 535 nm (1), 576 nm (0.36).

C ₃₆ H ₃₁ NO ₂ (509.7)			
Ber.	C 84.84	H 6.13	N 2.75
Gef.	C 84.79	H 6.35	N 2.81

Beispiel 2: N-(4-*t*-Butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid

Man mischt 3.66 g (9.33 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid mit 18.66 g Imidazol, 1.36 g Zinkacetatdihydrat, 8 ml Wasser und 1.89 g (12.7 mmol) 4-*t*-Butylanilin und erhitzt 10 h lang im Autoklav auf 220°C. Das Reaktionsprodukt wird mit Ethanol aus dem Autoklav herausgewaschen, mit 200 ml 10% Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis kein Ethanol mehr enthalten ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und dann mit 10% Kaliumcarbonatlösung aufgeköcht. Der unlösliche Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Durch Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel wurden 2 Produkte mit den R_f-Werten 0.40 und 0.19 isoliert, die durch ¹H-NMR-Spektroskopie als N-(4-*t*-Butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid und N,N'-Di(4-*t*-butylphenyl)-perylene-3,4,9,10-biscarboximid identifiziert werden können. Wegen der schlechten Löslichkeit der Produkte in Chloroform wird nur ein kleiner Teil des Rohprodukts chromatographisch gereinigt und dann die erhaltenen Mengen auf die Gesamtausbeute hochgerechnet. Man erhielt so etwa 10% N-(4-*t*-Butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid und etwa 30% N,N'-Di(4-*t*-butylphenyl)-perylene-3,4,9,10-biscarboximid.

Beispiel 3: N-1-Hexylheptyl-perylene-3,4-dicarboximid (2c)

1.2 g (3.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, 6.2 g Imidazol, 470 mg (2.36 mmol) 7-Aminotridecan (hergestellt gemäss J. Prakt. Chem. 1980, 322, 261), 150 mg (0.68 mmol) Zinkacetatdihydrat

und 3.0 ml (170 mmol) Wasser werden in einem Autoklaven (100 ml) 24 h auf 190°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von 2b. Ausb. 1.25 g (27%).

Beispiel 4: N-1-Octylnonyl-perylen-3,4-dicarboximid (2d)

1.4 g (3.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, 6.1 g Imidazol, 960 mg (3.7 mmol) 9-Aminoheptadecan (hergestellt gemäss DE-A 4,007,618), 150 mg (0.68 mmol) Zinkacetatdihydrat und 3.0 ml (170 mmol) Wasser werden in einem Autoklaven (100 ml) 24 h auf 190°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von 2b. Ausb. 130 mg (7% extraktiv umkristallisiert aus Methanol, wie in Chem. Ber. 1985, 118, 4641 beschrieben) orangefarbene Kristalle mit starker Feststofffluoreszenz, Schmp. 143-143.6°C. R_f (CHCl_3 /Kieselgel) = 0.94. UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 454 nm (sh, 17620), 485 (32530), 508 (29480). Fluoreszenz (CHCl_3 , Anr. 485 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 572 (sh, 0.49), 536 (1).

C ₃₉ H ₄₅ NO ₂ (559.8)			
Ber.	C 83.68	H 8.10	N 2.50
Gef.	C 83.62	H 8.02	N 2.73

Beispiele 5-13: Herstellung von Perylendicarboximiden aus Perylendicarbonsäureanhydrid

Beispiel 5: N-1-Hexylheptyl-perylen-3,4-dicarboximid (2c)

200 mg (620 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (hergestellt gemäss Beispiel 20, unten) werden mit 250 mg (0.12 mmol) 7-Aminotridecan, 110 mg Zinkacetatdihydrat und 1.2 g Imidazol unter Ar-Schutzatmosphäre 1 h auf 135-140°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der dunkelrote Schmelzkuchen mit 100 ml Ethanol digeriert und die entstandene Suspension mit 100 ml 15 proz. Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis aller Ethanol verdampft ist (das Reaktionsprodukt ist in Ethanol leicht löslich). Der Feststoff wird abgesaugt und so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr gelb fluoresziert. Das Rohprodukt wird anschließend 2 h im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Die erste farbige Fraktion wird aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 200 mg (63%) orangefarbene Kristalle mit starker Feststofffluoreszenz, Schmp. 166-168°C. R_f (Chloroform/Kieselgel) = 0.87. UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 506 (30250), 484 (31580). Fluoreszenz (CHCl_3 , Anr. 506 nm) λ_{max} (I_{rel}): 540 (1), 568 (0.52).

C ₃₅ H ₂₇ NO ₂ (503.7)			
Ber.	C 83.50	H 7.36	N 2.78
Gef.	C 83.58	H 7.28	N 2.92

Beispiel 6: N-1-Nonyldecyl-perylen-3,4-dicarboximid (2e)

230 mg (0.70 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid werden mit 400 mg (1.40 mmol) 10-Aminononadecan (hergestellt gemäss der DE-A 4,007,618) und 1.0 g Imidazol unter Ar-Schutzatmosphäre wie bei 2c umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Chromatographie mit Chloroform an Kieselgel wird das Reaktionsprodukt mit Petrolether auf Kieselgel aufgezogen, und die rein aliphatischen Nebenprodukte mit ca. 1 l Petrolether ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Toluol eluiert und anschließend aus Pentan extraktiv umkristallisiert. Ausb. 400 mg (85%), Smp. 143-143.5°C. R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.94. UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 507 nm (31319), 482 (32213), 453 (sh, 17450). Fluoreszenz (CHCl_3 , Anr. 507 nm) λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1), 557 (0.47).

C ₄₁ H ₄₉ NO ₂ (587.8)			
Ber.	C 83.77	H 8.40	N 2.38
Gef.	C 84.03	H 8.47	N 2.52

Beispiel 7: N-Cyclooctyl-perylen-3,4-dicarboximid (2f)

300 mg (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid werden mit 1.5 g (2.15 mmol) Cyclooctylamin und 3 g Imidazol unter Ar-Schutzatmosphäre wie bei 2c 12 h bei 140°C umgesetzt und aufgearbeitet. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird zum Entfernen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung aufgeköcht und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das braunrote Produkt wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und dann extraktiv aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 290 mg (72%) dunkelrotes Kristallpulver ohne Feststofffluoreszenz, Schmp. 342-343°C, R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.78. UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ)= 506 nm (32000), 484 (32100), 264 (35200). Fluoreszenz (CHCl₃) λ_{\max} (I_{rel})= 511 nm, 542 (1), 573 (sh, 0.51).

C ₃₀ H ₂₆ NO ₂ (431.5)			
Ber.	C 83.50	H 5.84	N 3.25
Gef.	C 83.22	H 5.83	N 3.53

Beispiel 8: N-Cyclododecyl-perylen-3,4-dicarboximid (2g)

190 mg (0.56 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid werden mit 140 mg (1.28 mmol) Cyclododecylamin und 2.0 g Imidazol unter Ar-Schutzatmosphäre wie bei 2c umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Chromatographie mit Chloroform an Kieselgel wird das Reaktionsprodukt mit Toluol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 190 mg (66%), Schmp. 285°C, R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.58. UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ): 454 (Schulter, 19085), 484 (32630), 507 (32015). Fluoreszenz (CHCl₃, Anr. 584 nm) λ_{\max} (I_{rel})= 538 (1), 572 (sh, 0.44).

C ₃₄ H ₃₃ NO ₂ (487.6)			
Ber.	C 83.75	H 6.82	N 2.87
Gef.	C 83.75	H 6.81	N 2.91

Beispiel 9: N-2-Hydroxyethyl-perylen-3,4-dicarboximid (2h)

190 mg (0.56 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid werden mit 0.85 ml (1.40 mmol) 2-Aminoethanol und 1.18 g Imidazol unter Ar-Schutzatmosphäre wie bei 2c 96 h umgesetzt und aufgearbeitet. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird zum Entfernen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung aufgeköcht und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das braunrote Produkt wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und dann extraktiv aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 50 mg (23%), Schmp. >260°C. UV (CHCl₃): λ_{\max} = 489nm, 509. Fluoreszenz (CHCl₃, Anr. 489 nm) λ_{\max} (I_{rel})= 546nm (1), 579 (sh, 0.46).

C ₂₄ H ₁₅ NO ₃ (365.4)			
Ber.	C 78.89	H 4.14	N 3.83
Gef.	C 78.26	H 4.27	N 3.84

Beispiel 10: N-(4-t-Butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid

Man mischt 0.70 g (2.17 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.49 g (3.28 mmol) 4-t-Butylanilin, 3.00 g Imidazol und 0.10 g Zinkacetatdihydrat und erhitzt die Mischung 5 h lang auf 140-150°C. Noch heiss versetzt man die Mischung mit 100 ml Ethanol und gibt dann noch 200 ml 10% Salzsäure zu. Die rote Suspension wird so lange erhitzt, bis aller Ethanol abgedampft ist, dann saugt man ab. Der rotbraune Rückstand wird mit 10% Kaliumcarbonatlösung ausgeköcht, dann saugt man heiss ab und spült einige Male mit heissem dest. Wasser nach. Der rote Rückstand wird im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschliessend mit Toluol/Methanol-Mischung extraktiv umkristallisiert. Man erhält so 0.80 g (81%) rotes N-(4-t-Butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid, das eine rote Festkörperfluoreszenz zeigt. Smp. >330°C. R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.35.

C ₃₂ H ₂₃ NO ₂ (453.5)			
Ber.	C 84.74	H 5.11	N 3.09
Gef.	C 84.58	H 5.05	N 3.16

Beispiel 11: N-Cyclopentyl-perylen-3,4-dicarboximid

Man mischt 0.30g (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.24 g (2.80mmol) Cyclopentylamin und 3 g Imidazol und erhitzt die Mischung unter Stickstoff 4 h lang auf 145°C. Das Reaktionsprodukt wird mit Ethanol aus dem Kolben gewaschen, dann mit 100 ml 10% Salzsäure versetzt und so lange gekocht, dass kein Ethanol mehr enthalten ist. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Kaliumcarbonatlösung ausgekocht, abgesaugt und mit heissem dest. Wasser gewaschen. Durch Ansäuern des Filtrats mit konz. Salzsäure kann 60 mg (20%) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid zurückgewonnen werden. Der rote Rückstand wird 3 mal mit Methanol extraktiv umkristallisiert und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Ausb. 0.22 g (61%) dunkelrote Nadelchen mit starker roter Festkörperfluoreszenz, Smp. >315°C. R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.18. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 506 (31013), 485 (31425), 355 (3050), 336 (3000), 319 (2680), 264 (34268), 256 (Sh., 18100). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 541(1), 572 (Sh., 0.49).

C ₂₇ H ₁₉ NO ₂ (389.5)			
Ber.	C 83.27	H 4.92	N 3.60
Gef.	C 82.45	H 4.69	N 3.45

Beispiel 12: N-Cyclohexyl-perylen-3,4-dicarboximid

Man mischt 0.30 g (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.28 g (2.8 mmol) Cyclohexylamin und 3 g Imidazol und erhitzt unter Stickstoff 3h lang auf 140°C. Das Reaktionsprodukt wird mit Ethanol aus dem Kolben gewaschen, mit 200 ml 10% Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis kein Ethanol mehr enthalten ist. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Kaliumcarbonatlösung gekocht und wiederum abgesaugt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen bis das Filtrat kaum mehr gefärbt ist und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Das so erhaltene orange glänzende Pulver wird zweimal mit Methanol extraktiv umkristallisiert, Ausb. 0.30 g (80%) orange Kriställchen, starke rote Festkörperfluoreszenz, Smp. 370-372°C. R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.41. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 505 (29970), 483 (30309), 354 (3160), 336 (3160), 294 (3300), 264 (29090). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 539 (1), 567 (0.51).

C ₂₈ H ₂₁ NO ₂ (403.5)			
Ber.	C 83.35	H 5.25	N 3.47
Gef.	C 83.28	H 5.38	N 3.60

Beispiel 13: N-Cycloheptyl-perylen-3,4-dicarboximid

Man mischt 0.30g (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.32 g (2.83 mmol) Cycloheptylamin und 3 g Imidazol und erhitzt die Mischung unter Argon 4 h lang auf 150°C. Das Reaktionsprodukt wird mit Ethanol aus dem Kolben gewaschen, mit 200 ml 10% Salzsäure versetzt und abgesaugt. Der Rückstand wird mit Kaliumcarbonatlösung ausgekocht, abgesaugt und mit heissem dest. Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das so erhaltene Produkt wird im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschliessend aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (62%) orange Kristalle mit roter Festkörperfluoreszenz, Smp. 354-355°C, R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.79. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 505 (30370), 483 (30967), 353 (3170), 336 (3170), 295 (3460), 264 (29047). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 529 (1), 568 (0.48).

C ₂₉ H ₂₃ NO ₂ (417.5)			
Ber.	C 83.43	H 5.55	N 3.35
Gef.	C 82.55	H 5.62	N 3.55

Beispiel 13A: N-(2,5-Di-t-butyl-4-nitrophenyl)-perylene-3,4-carboximid

Man mischt 0.20g (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.47g (1.9 mmol) 2,5-Di-t-butyl-4-nitroanilin, 0.20g Zinkacetatdihydrat und 4g Imidazol und erhitzt die Mischung unter Argon 22h lang auf 170°C. Das Produkt wird mit Ethanol aus dem Kolben gewaschen, mit 2N Salzsäure versetzt und dann solange gekocht, bis alles Ethanol verdampft ist. Man saugt ab, wäscht zweimal mit Wasser nach und kocht dann die Mischung mit 10% Kaliumcarbonatlösung. Es wird wiederum heiss abgesaugt und mehrmals mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr gelb gefärbt ist. Der Rückstand wird im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und dann mit Toluol über Kieselgel chromatographiert. Die so erhaltene Lösung wird über eine D5-Fritte filtriert, um etwaig anhaftendes Kieselgel zu entfernen. Ausb. 0.09g (26%) rotes Pulver mit roter Festkörperfluoreszenz, Smp. >360°C, R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.31, UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 514 (24450), 489 (25850), 356 (3100), 265 (33790). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 543 (1), 576 (0.45).

C ₃₈ H ₃₀ N ₂ O ₄ (554.7)			
Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 77.78	H 6.14	N 4.85

Beispiel 14: Herstellung von N-1-Hexylheptyl-perylene-3,4-dicarboximid (2c) aus N-1-Hexylheptyl-perylene-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9,10-dicarboximid

300 mg (0.6 mmol) N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9,10-dicarboximid und 6 ml 12 proz. KOH werden im Autoklaven (in Anlehnung an Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1575) 22 h auf 205°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und zweimal mit Wasser gewaschen. Aus dem verbleibenden Rückstand (20 mg) lassen sich durch Chromatographie mit Chloroform an Kieselgel neben wenig Perylen 10 mg (4%) Dicarbonsäureimid 2c erhalten.

Beispiele 15-18: Herstellung von N-substituierten Perylendicarboximiden aus Perylendicarboximid**Beispiel 15: N-1-Hexyl-perylene-3,4-dicarboximid**

a) Umsetzung von Perylen-3,4-dicarboximid mit Hexylbromid und Kaliumcarbonat in Dimethylformamid:

Man stellt eine Suspension aus 0.30 g (=0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarboximid mit 0.52 g (=4 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat und 0.31 g (=1.86 mmol) Hexylbromid in 20 ml abs. Dimethylformamid her und rührt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung fügt man 300 ml Wasser zu, saugt den roten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Das so erhaltene Produkt besteht laut IR-Spektrum nur zu einem sehr geringen Teil aus dem erwarteten N-(1-Hexyl)-perylene-3,4-carboximid, der grösste Teil ist nicht umgesetztes Ausgangsprodukt.

b) Umsetzung von Perylen-3,4-dicarboximid mit Hexylbromid und KOH in Dimethylsulfoxyd:

Man stellt eine Suspension aus 0.16 g (=0.50 mmol) Perylen-3,4-carboximid und 0.28 g (=4.25 mmol) Kaliumhydroxid Plättchen in 20 ml getrocknetem Dimethylsulfoxyd her und tropft dann 0.33g (=2.00 mmol) 1-Bromhexan dazu. Man rührt die Mischung 66 h lang bei Raumtemperatur, wobei eine Farbänderung von dunkelrot nach rotbraun beobachtet werden kann. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 150 ml dest. Wasser dazu, saugt dann das ausgefallene rotbraune Produkt ab und wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung und dest. Wasser nach. Der Rückstand wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Ein IR-Spektrum zeigt, dass es sich hauptsächlich um eine Mischung aus N-(1-Hexyl)-perylene-3,4-dicarboximid und Perylen-3,4-dicarboximid handelt. Durch chromatographische Filtration mit Chloroform über Kieselgel können die beiden Produkte getrennt werden, das N-(1-Hexyl)-perylene-3,4-dicarboximid wird anschließend nochmals mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man 20 mg eines gelben Produkts, das sich durch Dünnschichtchromatographie als nicht einheitlich erweist. Das

NMR-Spektrum zeigt, dass die Produkte Hexylreste enthalten, so dass es sich hierbei wahrscheinlich um verschiedene Perylen-carbonsäureamide und -ester handeln dürfte. Wegen der zu kleinen Unterschiede im R_f -Wert unterbleibt eine weitere Reinigung. Als zweite Fraktion erhält man 60 mg (=30%) N-(1-Hexyl)-perylen-3,4-dicarboximid als rotes Pulver, Smp. $>350^\circ\text{C}$. R_f ($\text{CHCl}_3/\text{Kieselgel}$) = 0.61.

Beispiel 16: N-(1-Tetradecyl)-perylen-3,4-dicarboximid

Man suspendiert 0.40g (1.25mmol) Perylen-3,4-dicarboximid und 0.45g (8 mmol) KOH-Pulver in 30 ml DMSO, fügt 1.38 g 1-Bromtetradekan dazu und rührt die Mischung 90 h bei Raumtemperatur. Zur Fällung gibt man 300 ml dest. Wasser dazu, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit dest. Wasser und verdünnter Natriumchloridlösung. Durch chromatographische Filtration und anschließender Säulenchromatographie jeweils mit Chloroform über Kieselgel erhält man eine gelbe und eine rote Fraktion. Die gelbe Fraktion enthält laut Dünnschichtchromatographie mit Xylol/Petrolether 3:2 über Kieselgel 3 Produkte mit so ähnlichem R_f -Wert, dass eine weitere Reinigung nicht vorgenommen wird. Ausb. 30 mg. Die rote Fraktion erweist sich durch Farbvergleich als N-(1-Tetradecyl)-perylen-3,4-carboximid. Ausb. 30 mg (5%) rotes Pulver mit starker Festkörperfluoreszenz. R_f ($\text{CHCl}_3/\text{Kieselgel}$) = 0.81.

Beispiel 17: N-(1-Octyl)-perylen-3,4-dicarboximid

Man suspendiert 0.40 g (1.25 mmol) Perylen-3,4-dicarboximid in 25 ml abs. Methanol, gibt 0.17 g (1.87 mmol) Natriummethylat dazu und rührt die Mischung 0.5 h lang bei Raumtemperatur. Anschliessend wird das Lösungsmittel abrotiert, 20ml abs. N-Methylpyrrolidon und 0.54g (2.81mmol) 1-Bromoctan dazugegeben und 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Das N-Methylpyrrolidon wird im Vakuum abrotiert, der rote Rückstand wird mehrfach über eine 20 cm lange Säule mit Chloroform über Kieselgel Flashchromatographiert. Hierbei bleibt nicht reagiertes Perylen-3,4-carboximid am Startpunkt hängen, es können darüberhinaus noch eine gelbe und eine rote Fraktion erhalten werden. Die rote Fraktion erweist sich im NMR-Spektrum als N-(1-Octyl)-perylen-3,4-dicarboximid und wird anschliessend mit Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 60% rote Kriställchen mit roter Festkörperfluoreszenz.

Beispiel 18: N-(7-Tridecyl)-perylen-3,4-dicarboximid

Man suspendiert 0.40 g (1.25 mmol) Perylen-3,4-dicarboximid in 25 ml abs. Methanol, gibt 0.13 g (1.43 mmol) Natriummethylat dazu und rührt die Mischung 0.5 h lang bei Raumtemperatur. Anschliessend wird das Lösungsmittel abrotiert, 20 ml abs. N-Methylpyrrolidon und 0.74 g (2.80 mmol) 7-Tridecylbromid werden dazugegeben und 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Das N-Methylpyrrolidon wird im Vakuum abrotiert, der rote Rückstand wird mehrfach über eine 20 cm lange Säule mit Chloroform über Kieselgel Flashchromatographiert. Hierbei bleibt nicht reagiertes Perylen-3,4-dicarboximid am Startpunkt hängen, es können darüberhinaus noch eine gelbe und eine rote Fraktion erhalten werden. Die rote Fraktion erweist sich durch Vergleich mit einer Probe als gewünschtes N-(7-Tridecyl)-perylen-3,4-dicarboximid, Ausb. 15 mg (2.4%), die gelbe Fraktion erweist sich im Dünnschichtchromatogramm (Xylol/Petrolether 3:2) als aus 3 Produkten bestehend; eine weitere Reinigung wird wegen der wenig unterschiedlichen R_f -Werten nicht durchgeführt.

Beispiel 19: Perylen-3,4-dicarbonsäure Kaliumsalz

510 mg (1.0 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid (2b) und 1.4 g (18 mmol) KOH (85 proz.) werden in 47 ml tert-Butylalkohol suspendiert und unter Rühren 2 h gekocht. Es entsteht dabei eine hellorange gefärbte Lösung, deren Farbe langsam nach Gelb umschlägt. Dabei fällt ein rein gelber Niederschlag von Perylen-3-carbonsäure-4-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)carboxamid Kaliumsalz (8) aus, der sehr gut in Wasser löslich ist und in Lösung intensiv gelbgrün fluoresziert. Die Suspension der rohen Reaktionslösung wird in der Hitze tropfenweise mit 100 ml 50 proz. Essigsäure versetzt. Es entsteht dabei eine rotorange Suspension, die noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann abgesaugt wird. Der so erhaltene rotbraune Feststoff wird im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und dann mit 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonatlösung gekocht und mehrfach mit warmen Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der Filtrationsrückstand besteht im wesentlichen aus N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4-carboximid (2a) (Ausb. 27%). Aus den wässrigen Phasen kristallisiert beim Abkühlen Perylen-3,4-dicarbonsäure Kaliumsalz aus (Schmp. $>250^\circ\text{C}$. UV (H_2O): λ_{max} (ϵ): 450 (28110), 424 (23490), 402 (sh, 11870). Fluoreszenz (H_2O , sehr stark) λ_{max} (I_{rel}): 465 (1), 491 (0.98).

C ₂₂ H ₁₁ O ₄ K x 0.3 K ₂ CO ₃ H ₂ O (437.9)		
Ber.	C 61.16	H 2.99
Gef.	C 60.87	H 2.97.

Beispiel 20: Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (4)

Die vereinigten, heißen, wäßrigen Phasen, erhalten gemäss Beispiel 19, werden mit Eisessig angesäuert. Zum Zusammenballen des Niederschlags wird kurz aufgekocht und dann abgesaugt. Ausb. 220 mg (67%), Schmp. >260°C. R_f (CHCl₃/Kieselgel)= 0.16. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε): 472 (sh); 487 (32900); 508 (29910). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})A= 544 (1), 578 (0.46).

C ₂₂ H ₁₀ O ₃ (322.3)		
Ber.	C 81.98	H 3.12
Gef.	C 81.69	H 3.24

Beispiele 21-22: Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-ester-amiden**Beispiel 21: Perylen-3-carbonsäuremethylester-4-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-N-methyl-carboxamid (9)**

530 mg (1.04 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid (2b) werden zu Perylen-3-carbonsäure-4-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)carboxamid Kaliumsalz (8) umgesetzt, das dann im 10 ml N-Methylpyrrolidon gelöst wird. Man erwärmt auf 30°C, tropft in die warme Lösung langsam eine Mischung von 1.00 ml (3.20 mmol) Methyljodid in 5 ml N-Methylpyrrolidon. Nach 48 h destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, filtriert und chromatographiert mit Chloroform an Kieselgel. Als erste Fraktion wird N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid (2a) erhalten (30 mg, 6%). Der Ester wird als zweite Fraktion erhalten. Ausb. 260 mg (45%), Schmp. 297-298°C. R_f(CHCl₃/Kieselgel)= 0.36. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε): 459 (27940), 430 (23980), 409 (sh, 10500), 259 (30240). Fluoreszenz (CHCl₃) λ_{max}: 482, 501 (sh).

C ₃₈ H ₃₇ NO ₃ (555.718)			
Ber.	C 82.13	H 6.71	N 2.52
Gef.	C 81.85	H 6.90	N 2.59

Beispiel 22: Perylen-3-carbonsäuremethylester-4-N-(4-tert-butylphenyl)-N-methylcarboxamid

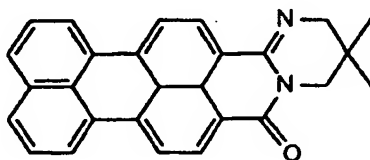
Man mischt 0.30 g (0.66 mmol) N-(4-t-Butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid mit 0.94 g KOH-Plättchen, gibt 32 ml t-Butanol dazu und kocht 2 h lang, wobei man eine Umfärbung von orangerot nach orange beobachten kann. Nach dem Abkühlen wird der orange Niederschlag abgesaugt, in 20ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 1 ml Methyljodid 2.25 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der dunkelgelbe Rückstand durch Säulenchromatographie mit Chloroform über Kieselgel und anschliessender chromatographischen Umkristallisation aus Petrolether gereinigt. Ausb. 0.14 g (42%) gelbe Kriställchen mit hellroter Festkörperfluoreszenz, Smp. 272°C. R_f (Essigester/Kieselgel)= 0.74.

C ₃₄ H ₂₉ NO ₃ (499.6)			
Ber.	C 81.74	H 5.85	N 2.80
Gef.	C 81.93	H 5.82	N 2.88

Beispiele 23-25: Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureamidinen**Beispiel 23: Umsetzung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit Neopentandiamin-Herstellung von 3,3-Dimethylpyrimido [2,1-a]benz[6,10]anthra[2,1,9-def]isochinolin-6(2H,3H,4H)-on**

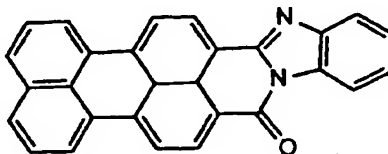
Man mischt in Anlehnung an Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1575, 380 mg (1.20 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 600 mg (5.88 mmol) Neopentandiamin, gibt 15 ml dest. Wasser hinzu und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Danach kocht man 3 h unter Rückfluss, wobei sich langsam eine rote Suspension bildet. Diese versetzt man mit 50 ml einer 5 proz. KOH-Lösung, kocht einmal auf, saugt ab und wäscht zweimal mit Wasser und dann mit Ethanol. Der orangefarbene Rückstand wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb: 320 mg (70%) orangefarbenes Pulver mit roter Feststofffluoreszenz, Schmp. 273-274°C. UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 259 nm (22400), 266 (30900), 339 (3160), 353 (2770), 484 (28100), 506 (30000). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 541 nm (1), 573 (0.80).

C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388.5)			
Ber.	C 83.48	H 5.19	N 7.21
Gef.	C 82.39	H 5.21	N 7.39

**Beispiel 24: Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid-Herstellung von Benz[6,10]anthra[2,1,9-def]benz[3,4]imidazo[2,1-a]isochinolin-7-on**

Man suspendiert 400 mg (1.24 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid, 0.17 g Zinkacetatdihydrat, 590 mg (5.46 mmol) o-Phenylendiamin in 10 ml Chinolin und erhitzt alles unter Argon 5.5 h auf 210°C. Bei Reaktionsende gibt man 30 ml Ethanol zu, kocht die Mischung auf und filtriert dann ab. Das dunkelrot gefärbte Produkt wird mit Salzsäure angesäuert, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Danach kristallisiert man mit Toluol dreimal extraktiv um. Ausb. 480 mg braunviolett Pulver, Schmp. >370°C. UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ_{rel}) = 549 nm (0.55), 522 (0.71), 492 (Sh, 0.49), 354 (0.17), 342 (0.16), 286 (0.75), 270 (1), 262 (0.96), 255 (0.95). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 588nm.

C ₂₈ H ₁₄ N ₂ O (394.4)			
Ber.	C 85.26	H 3.58	N 7.10
Gef.	C 85.43	H 3.61	N 7.12

**Beispiel 25: Umsetzung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 2-Amino-4-t-butyl-anilindihydrochlorid**

Analog zu Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981, 54, 1575 mischt man 0.30 g (0.93 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.26 g (1.1 mmol) 2-Amino-4-t-butylanilindihydrochlorid, 5.00 g Imidazol und 0.13

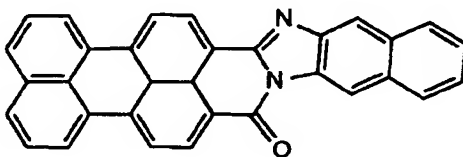
g Zinkacetatdihydrat und erhitzt die Mischung erst 4 h lang auf 140°C und dann weitere 2 h auf 185°C. Die Reaktionsmischung wird mit Ethanol aus dem Kolben gewaschen, mit 200 ml 10% Salzsäure versetzt und dann so lange erhitzt, bis aller Ethanol verdampft ist. Der violette Niederschlag wird abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Das Produkt wird zweifach aus Methanol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 55% braunes Pulver, im Strich violett. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass man ein Gemisch aus den zwei möglichen Isomeren erhalten hat, die jedoch nicht getrennt werden. Smp. >370°C. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 552 nm (Sh, 24480), 525 (31592), 498 (Sh, 23800), 355 (7600), 344 (7600), 327 (5000), 289 (23587), 273 (30308), 265 (Sh, 27889). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 546 nm (Sh, 0.13), 593 (1).

C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O (450.5)			
Ber.	C 85.31	H 4.92	N 6.22
Gef.	C 84.16	H 4.88	N 6.13

Beispiel 25A: Umsetzung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 2,3-Diamino-naphthalin - Herstellung von Benz[6,10]anthra[2,1,9-def]naphthyl[3,4]imidazo[2,1-a]isochinolin-7-on

Man mischt 0.25g (0.78 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit 0.25g (1.56 mmol) 2,3-Diamino-naphthalin, 0.10g Zinkacetatdihydrat in 10 ml Chinolin und erhitzt die Mischung unter Argon 2.5 Stunden lang auf 200°C. Das Chinolin wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird mit Ethanol herausgewaschen und dann mit 2N Salzsäure versetzt. Der Ethylalkohol wird abgedampft, der dunkle Niederschlag wird abgesaugt und wird anschliessend mehrmals mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit 2N Kaliumcarbonatlösung ausgekocht, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Das so erhaltenen violette, sehr schwerlösliche Kristallpulver wird mit Toluol viermal extraktiv umkristallisiert und dann im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Ausb. 0.28g (81%), Smp. >360°C. UV (CHCl₃): λ_{max} (E) = 570 nm (0.128), 533 (0.198), 514 (0.201), 484 (0.16), 381 (0.083), 359 (0.089), 324 (0.106), 312 (0.117), 264 (0.401). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 541 nm (1), 585 (0.57).

C ₃₂ H ₁₆ N ₂ O (444.6)			
Ber.	C 86.47	H 3.63	N 6.30
Gef.	C 82.65	H 3.69	N 6.28



Beispiele 26-26A: Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäurediestern

Beispiel 26: Perylen-3,4-dicarbonsäuredimethylester

Man suspendiert 0.20 g (0.62 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid und 0.05 g (0.93mmol) Natriummethylat in 8 ml abs. Methanol und rührt die Suspension 0.5 h lang bei Raumtemperatur, wobei sie sich von braun nach gelb umfärbt. Das Lösungsmittel wird abrotiert, dann gibt man 10 ml N-Methylpyrrolidon und 0.09 ml (1.4 mmol) Methyljodid dazu und rührt 48 h bei Raumtemperatur. Zu der orange-gelben Lösung gibt man 50 ml Wasser, saugt dann das ausgefallene Produkt ab und trocknet im Trockenschrank bei 120°C. Das so erhaltene gelbe Produkt ist laut Dünnschichtchromatogramm (CHCl₃/Kieselgel) fast sauber. Es wird durch eine chromatographische Filtration mit Chloroform über Kieselgel von einem schnelllaufenden Produkt getrennt und dann mit Essigester heruntergewaschen. Ausb. 0.18 g (79%), Smp. 256-257°C. R_f (CHCl₃/Silikagel) = 0.07. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 460 nm (25920), 438 (23925), 340 (1920), 329 (1910), 260 (31217). Fluoreszenz (CHCl₃, Anr. 489nm) λ_{max} (I_{rel}) = 483 nm (1), 507 (0.81). MS (70eV): m/z (%) = 370 (3.65),

369 (23.59), 368 (M^+ , 100), 338 (10.68), 337 (M^+-CH_3O , 46.20), 323 (8.69), 322 ($M^+-CH_3O-CH_3$, 36.35), 294 (11.65), 278 (11.79), 250 (23.13), 238 (9.73), 237 (7.77), 168 (9.21), 125 (13.73).

Beispiel 26A: Perylen-3,4-carbonsäuredipropylester

Man suspendiert 0.18g (0.56 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in 10 ml getrocknetem n-Propanol, gibt 0.15g (1.43 mmol) Kalium-t-butylat dazu und rührt die Suspension 0.5 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss. Während des Reaktionsverlaufes kann eine Umfärbung von braun nach gelb beobachtet werden, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab, fügt erst 10 ml N-Methylpyrrolidon und dann 0.20 ml (2.4 mmol) 1-Brompropan dazu und rührt die gelbe Lösung 17 Stunden bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der gelbe Rückstand wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.16 g (68%), Smp. 253°C, R_f ($CHCl_3$ /Silikagel) = 0.48. UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 460 nm (27944), 437 (23875), 340 (1900), 327 (2050), 260 (32991). Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{max} (I_{rel}) = 482 nm (1), 509 (0.69), Festkörperfluoreszenz: λ_{max} = 595 nm.

C ₂₈ H ₂₄ O ₄ (424.5)		
Ber.	C 79.23	H 5.70
Gef.	C 79.32	H 5.98

Beispiele 27-31: Nitrierung der Perylen-3,4-dicarboximide

Beispiel 27: Nitrierung von N-1-Hexylheptyl-perylen-3,4-dicarboximid mit Acetanhydrid/Salpetersäure

Man suspendiert (in Anlehnung an Acta. Chim. Scand. 1983, B37, 65) 120 mg (240 mmol) N-1-Hexylheptyl-perylen-3,4-dicarboximid in 1 ml Acetanhydrid und gibt bei 0°C eine Mischung aus 0.057 ml konz. Salpetersäure in 0.15 ml Acetanhydrid zu. Nach 2 h läßt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 72 h. Man dampft das dunkelrote Produkt im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand mit Chloroform über Kieselgel. Als erste Fraktion erhält man gemäss 1H -NMR ($CDCl_3$) eine Mischung aus 60% N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4-dicarboximid und 40% N-(1-Hexylheptyl)-2-nitro-perylen-3,4-dicarboximid, die jedoch chromatographisch nicht getrennt werden können (R_f -Wert 0.85; Chloroform/Kieselgel). Als zweite Fraktion wird gemäss 1H -NMR ($CDCl_3$) N-(1-Hexylheptyl)-9-nitro-perylen-3,4-dicarboximid eluiert.

Beispiel 28: 9-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4-carboximid (10)

Man löst 500 mg (1.00 mmol) N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4-dicarboximid in 100 ml Dichlormethan, und gibt bei völliger Dunkelheit (Ausschluß von Tageslicht!) 2.9 ml einer Lösung von Stickstoffdioxid in Dichlormethan (15.7 g NO_2 pro Liter, 1.00 mmol). Man läßt dann die Mischung 17.75 h unter Ausschluß von Licht bei Raumtemperatur stehen und dampft dann das Dichlormethan mit dem Rotationsverdampfer ab. Ein Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Kieselgel) zeigt, daß der erhaltene Rückstand hauptsächlich aus 2 Verbindungen mit den R_f -Werten 0.89 und 0.73 besteht. Die Substanz mit dem größeren R_f -Wert ist nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, von dem durch Säulenchromatographie (Chloroform/Kieselgel) 210 mg (42%) zurückgewonnen werden können. Die 2. Chromatographie-Fraktion wird durch extraktive Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Ausb. 300 mg (55%) weinrote Nadeln (Strukturbeleg durch 1H -NMR-, COSY-, und NOESY-Spektren) Schmp. 184-185°C. R_f (Chloroform/Kieselgel) = 0.73. UV ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 510 nm (34344), 483 nm (30844), 357 nm (breit, 4470). Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{max} = 549 nm.

C ₃₅ H ₃₈ N ₂ O ₄ (548.7)			
Ber.	C 76.62	H 6.61	N 5.11
Gef.	C 76.60	H 6.58	N 5.41

Beispiel 29: Nitrierung von N-(2,5-Di-tert-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid mit N₂O₄ unter Einwirkung von Licht

Man löst (in Anlehnung an Acta. Chim. Scand. 1983, B37, 65) unter der Einwirkung von Tageslicht 250 mg (0.49 mmol) N-(2,5-Di-tert-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid in 17 ml Dichlormethan und gibt dann 1.5 ml einer Lösung von NO₂ in Dichlormethan zu, die 15.7 g/l enthält (0.5 mmol). Nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer abgedampft. Ein Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Kieselgel) zeigt, daß der erhaltene Rückstand hauptsächlich aus 3 Farbstoffen mit den R_F-Werten 0.27, 0.38 und 0.49 besteht, wobei es sich bei der Verbindung mit dem R_F-Wert von 0.38 um das Ausgangsmaterial handelt, wie ein Vergleich mit einer authentischen Probe ergibt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert, wobei man 80 mg (32%) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid zurückgewinnen kann. Durch mehrfache Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel und anschließende extraktive Umkristallisation mit Methanol konnte die Verbindung mit einem R_F-Wert von 0.49 rein erhalten und durch ¹H-, COSY- und NOESY-NMR-Spektren als 1-Nitro-N-(2,5-di-t-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid identifiziert werden. Ausb. 20 mg (7%), Smp. 331-335°C (Zers.). R_f (Chloroform/Kieselgel)= 0.49. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε): 514 (25290), 409 (breit, 4350), 356 (breit, 6250).

C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ (554.6)			
Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 77.17	H 5.64	N 4.84

Beispiel 30: Nitrierung von N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid mit N₂O₄ unter Einwirkung von Licht unter Katalyse von Methansulfonsäure

Man löst (in Anlehnung an Acta. Chim. Scand. 1983, B37, 65) 430 mg (0.85 mmol) N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid in 25 ml Dichlormethan und gibt zu der roten Lösung 10 µl Methansulfonsäure. Dazu gibt man dann tropfenweise 5 ml einer Lösung von 15.7 g Distickstofftetroxyd im Liter Dichlormethan (0.85 mmol), worauf sie sich sofort nach weinrot umfärbt. Die Lösung läßt man über Nacht stehen und dampft dann das Dichlormethan mit dem Rotationsverdampfer ab. Aus einem Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Kieselgel) des weinroten Rückstandes ist die Bildung von 4 Hauptprodukten und einigen Nebenprodukten zu ersehen. Der Rückstand wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographiert, wobei alle 4 Hauptprodukte rein erhalten werden können. Nacheinander werden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: 60 mg eines weinroten Pulvers, das durch Extraktion mit Essigester und mehrfache Chromatographie mit Chloroform über Kieselgel weiter gereinigt wird. Ausb. 30 mg (5%) 1,6-Dinitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid (durch NMR- und MS-Spektren identifiziert), Schmp. 142-144°C, R_f (Chloroform/Kieselgel)= 0.81. UV (CHCl₃): λ_{max}= 508, 482. Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 541(1), 573 (sh, 0.72).

C ₃₅ H ₃₅ N ₃ O ₆ (593.7)			
Ber.	C 70.81	H 5.94	N 7.08
Gef.	C 70.88	H 5.94	N 6.61

2. Fraktion: verunreinigtes 9-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid.
 3. Fraktion: 0.22g einer weinroten Substanz, die entsprechend den ¹H-NMR-Spektrum aus 81% 9-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid und 19% 2,5-Dinitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid besteht. Diese können jedoch weder durch Säulenchromatographie mit Chloroform oder Toluol an Kieselgel oder durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril oder anderen Lösungsmitteln rein erhalten werden.
 4. Fraktion: 130 mg einer dunkelroten Substanz die mit Methanol extraktiv umkristallisiert wird. Man erhält 90 mg (25%) dunkelrote Kristalle, die durch ein ¹H- und ein NOESY-NMR-Spektrum als 9,10-Dinitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid identifiziert werden, Schmp. 245-246°C. R_f (Chloroform/Kieselgel)= 0.54. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 506 nm (58015), 474 (40792), 446 (16730).

C ₃₆ H ₃₆ N ₃ O ₈ (593.7)			
Ber.	C 70.81	H 5.94	N 7.08
Gef.	C 70.65	H 5.78	N 7.38

Beispiel 31: Nitrierung von N-(2,5-Di-t-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid mit NO₂ unter Lichtausschluss

Man löst (in Anlehnung an Acta. Chim. Scand. 1983, B37, 65) 0.75g (1.47mmol) N-(2,5-Di-t-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid in 30 ml abs. Dichlormethan und fügt dann unter Lichtausschluss 6.94 ml (1.48 mmol) einer Lösung dazu, die 19.5 g/l NO₂ in Dichlormethan enthält. Die rote Lösung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen und rotiert dann ein. Ein Dünnschichtchromatogramm mit Chloroform über Kieselgel zeigt das Vorhandensein von 3 Verbindungen mit den R_F-Werten von 0.43, 0.32 und 0.18. Bei der Verbindung mit dem R_F-Wert von 0.32 handelt es sich um das Ausgangsprodukt, wie ein Vergleich mit einer Probe ergibt. Die Verbindung mit dem R_F-Wert von 0.43 kann durch wiederholte Flashchromatographie mit Chloroform über Kieselgel (0.04-0.063mm) und anschließender extraktiver Umkristallisation aus Methanol rein erhalten werden und durch ¹H-, COSY- und NOESY-NMR-Spektren als 1-Nitro-N-(2,5-di-t-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid identifiziert werden. Ausb. 0.08g (10%) weinrotes Pulver, Smp. >335°C. R_F (Chloroform/Kieselgel)= 0.43. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε): 511 (27690), 409 (breit, 5105), 357 (breit, 7170), 267 (26710).

C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ (554.6)			
Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 77.95	H 5.33	N 4.87

Die Verbindung mit dem R_F-Wert von 0.18 kann durch fraktionierte Flashchromatographie mit Chloroform über Kieselgel (0.04-0.63 mm) und durch zweimalige extraktive Umkristallisation aus Essigester isoliert und durch ¹H-, COSY- und NOESY-NMR-Spektren als 9-Nitro-N-(2,5-di-t-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid identifiziert werden. Ausb. 0.26g (32%) rotes Pulver, leichte orange Festkörperfluoreszenz. Smp. >365°C, R_F (CHCl₃/Kieselgel) 0.18. UV (CHCl₃) λ_{max} (ε): 512 (35590), 484 (32104), 358 (4920), 347 (4680), 262 (30924), 255 (29495). Fluoreszenz (CHCl₃) λ_{max} (I_{rel.}): 549.

C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ (554.6)			
Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 77.31	H 5.36	N 5.16

Des weiteren können 0.27g (36%) N-(2,5-Di-t-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid zurückgewonnen werden.

Beispiel 32: 9-Acetamido-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid

Man suspendiert 100 mg (0.18 mmol) 9-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid (10) in 15 ml Eisessig, gibt dann 80 mg (0.72 mmol) Eisenstaub zu und kocht die rote Suspension 4.5 h unter Rückfluß, wobei man eine langsame Umfärbung von rot über rot-braun und lila nach dunkellila beobachten kann. Zu der abgekühlten, violetten Lösung gibt man zuerst Wasser und neutralisiert dann mit 10 proz. KOH. Die jetzt rötlichlila gefärbte Suspension wird mit Chloroform dreimal ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann einrotiert. Laut Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Kieselgel) besteht das erhaltene lilafarbige Produkt aus 2 Hauptprodukten mit den R_F-Werten von 0.02 und 0.43. Dieses wird mit Chloroform über Kieselgel chromatographisch filtriert, bis keine violette Lösung mehr austritt. Das rot gefärbte Kieselgel wird mit Chloroform extrahiert, wobei man nach dem Einrotieren 50 mg rotes Pulver erhält, das anschließend mit Methanol extraktiv umkristallisiert wird. Ausb. an 9-Acetamido-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid 30 mg (30%), Schmp. >230°C; ab 172-175°C Braunfärbung. R_F (CHCl₃/Eisessig 20:1; Kieselgel)= 0.90. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 506nm (31589, breit), 356 (2995). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max}= 574 nm (breit).

C ₃₇ H ₄₀ N ₂ O ₃ (560.7)		
Ber.	C 79.25	H 7.19
Gef.	C 77.66	H 7.27

5

Beispiel 33: 9-Amino-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid (17)

10 Man suspendiert 100 mg (0.18 mmol) 9-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid und 70 mg Eisenpulver in 30 ml Ethanol und gibt dann langsam 2 ml konz. Salzsäure zu. Die Mischung wird 1 h lang unter Rückfluß erhitzt, wobei man eine Umfärbung nach gelbbraun feststellen kann. Man neutralisiert die Mischung mit KOH, saugt den dunklen Niederschlag ab und trocknet ihn bei 120°C im Trockenschrank. Ein Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Kieselgel) zeigt, daß 2 Substanzen mit den R_F-Werten von 0.21 und 0.32 entstanden sind. Man chromatographiert mit Chloroform über Kieselgel, wobei man als erste Fraktion 10 mg eines blau gefärbten Pulvers erhält. Die besteht entsprechend dem NMR- und Massenspektren wahrscheinlich aus zwei Azoverbindungen mit sehr hohen Massenzahlen. Die zweite Fraktion ist 9-Amino-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid, Ausb. 80 mg (85%) blaues Pulver, Schmp. 211°C, R_f (Chloroform/Kieselgel)= 0.20. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 554 nm (27940), 375 (4903), 356 (5412), 277 (29123), 262 (23798). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max}= 642 nm (schwach).

20

Beispiel 34: 9-N,N-Dimethylamino-N'-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid

25 Man mischt 190 mg (0.37 mmol) 9-Amino-N'-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid mit 2 g Ameisensäure und gibt dann 40 mg 37 %ige wässrige Formaldehyd-Lösung zu. Diese Suspension wird 18 h auf 75-80°C erhitzt, wobei man eine Umfärbung von Rot nach Blau beobachten kann. Durch die Zugabe von 20 ml 50 %iger KOH-Lösung wird das violette Produkt ausgefällt. Man rührt noch 1 h, saugt dann das Produkt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Trockenschrank. Durch wiederholte Chromatographie des Produkts mit Chloroform über Kieselgel können 2 Substanzen mit den R_F-Werten 0.92 und 0.51 isoliert werden. Die Substanz mit dem grösseren R_F-Wert kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie als 9-N,N-Dimethylamino-N'-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid (70 mg=39 %), die Substanz mit dem kleineren R_F-Wert durch Vergleich der Dünnschichtchromatogramme und ¹H-NMR-Spektren als Ausgangsprodukt (40 mg=48 %) identifiziert werden. Ausb.: 70 mg (39 %), Schmp.: 168-169°C UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)=542 (26400), 506 sh (21000), 382 (3000), 357 (3200), 269 (25800), 262 (25700). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})=662.

35

C ₃₇ H ₄₂ N ₂ O ₂ (546.8)			
Ber.	C 81.28	H 7.74	N 5.12
Gef.	C 80.96	H 7.67	N 5.04.

40

Beispiele 35-36: Bromierung der Perylen-3,4-dicarboximide**Beispiel 35: 9-Brom-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-carboximid (18c)**

45

Man löst (in Anlehnung an Dyes and Pigments 1991, 16, 19) 410 mg (1.0 mmol) N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid (2c) in 70 ml Chlorbenzol, erwärmt auf 40°C und gibt dann schnell eine Lösung von 100 µl (4 mmol) Brom in 10 ml Chlorbenzol zu der orangen Lösung, die sich sofort nach Weinrot umfärbt. Man rührt die Lösung 2.5 h lang bei 40-50°C und dampft dann das Chlorbenzol mit dem Rotationsverdampfer ab. Ein Dünnschichtchromatogramm (Toluol/Kieselgel) zeigt die Anwesenheit von 4 Produkten, wobei eines mit dem R_F-Wert von 0.77 das Hauptprodukt darstellt. Der Rückstand wird mit Toluol über Kieselgel 8 mal chromatographiert, wobei 30 mg (7%) N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid erhalten werden. Als Vorlauf wird ein rein gelbes Produkt isoliert, das entsprechend dem Massenspektrum vielfach (2-5) bromierte N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximide sind. Eine chromatographische Trennung der Verbindungen gelingt nicht. Die Hauptfraktion wird mit Pentan extraktiv umkristallisiert. Ausb. 310 mg (65%) oranges Pulver, das eine starke Festkörperfluoreszenz aufweist, Schmp. 186-187°C. R_f (Chloroform/Kieselgel)= 0.77. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε)= 508 (35675), 484 (33985). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel})= 540 (1), 568 (Sh, 0.49). Die Stellung des Bromatoms kann hierbei durch eine Kombination von ¹H-, NOESY- und COSY-NMR-Spektren aufgeklärt werden.

55

C ₃₅ H ₃₆ NO ₂ Br (582.6)				
Ber.	C 72.16	H 6.23	N 2.40	Br 13.72
Gef.	C 72.13	H 6.31	N 2.63	Br 12.88

Beispiel 36: 9-Brom-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (18b)

Man löst 650 mg (1.28 mmol) N-(2,5-Di-tert-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (2b) in 100 ml Chlorbenzol, vermischt die rote Lösung mit 650 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat und tropft dann zu der Mischung 0.30 ml Brom in 10 ml Chlorbenzol zu. Man rührt 2 h lang bei 40-50°C, erhöht dann die Temperatur für weitere 5 h auf 50-60°C und dampft dann das Chlorbenzol mit dem Rotationsverdampfer ab, wobei auch noch erhebliche Mengen an Brom mit entfernt werden. Ein Dünnschichtchromatogramm (Toluol/Kieselgel) zeigt kein Ausgangsprodukt mehr im erhaltenen Rückstand an, das nur sehr schwer zu entfernen wäre. Durch mehrmalige säulenchromatographische Trennungen mit Chloroform über Kieselgel können 610 mg oranges Pulver erhalten werden, das mit Essigester extraktiv umkristallisiert wird. Ausb. 570 mg (77%) orangefarbene Nadelchen, die eine leichte Festkörperfluoreszenz aufweisen, Schmp. >320°C. R_f (CHCl₃/Kieselgel) = 0.43. UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 511 nm (36058), 486 (35564), 357 (3430). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 542 nm (1), 572 nm. Die Stellung des Bromsubstituenten konnte durch Vergleich mit dem Spektrum von 9-Brom-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarboximid und ¹H-Spektren bestimmt werden. Das Substitutionsmuster der Vergleichssubstanz wurde durch eine Kombination von COSY- und NOESY-Spektren bestimmt.

C ₃₆ H ₃₀ NO ₂ Br (588.6)				
Ber.	C 73.47	H 5.14	N 2.38	Br 13.58
Gef.	C 73.54	H 5.32	N 2.40	Br 13.19

(Aus der Vorfraktion läßt sich nach mehrmaliger Säulenchromatographie mit Chloroform über Kieselgel wenig einer weiteren roten Substanz dünnenschichtchromatographisch (Chloroform/Kieselgel) rein erhalten. Das Massenspektrum ergibt eine Molekülmasse von 667 mit dem typischen Isotopenmuster von 3 Bromatomen. Die Substanz zeigt jedoch ein ganz ähnliches UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum wie 9-Brom-N-(2,5-di-tert-butyl-phenyl)-perylene-3,4-carboximid so daß der Chromophor auf jeden Fall erhalten geblieben sein muß.)

Beispiel 37: Solvatochromie von 9-Amino-N'-(7-tridecyl)-perylene-3,4-dicarboximid

Die oben erwähnte Verbindung zeigt in ausgewählten Lösungsmitteln geordnet nach steigender Polarität (z.B. gemäss der E₃₀-Skala) eine ausgeprägte Solvatochromie, indem mit der Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels sowohl das UV- als auch das Fluoreszenz-Absorptionsmaximum bathochrom verschoben sind. Dies ist beispielsweise aus den entsprechenden Werten in Toluol, im Vergleich zu Ethanol ersichtlich:

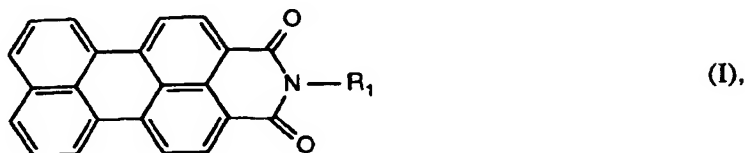
Toluol:	UV λ _{max} =550 nm;	Fluoreszenz λ _{max} =631 nm
Ethanol:	UV λ _{max} =608 nm;	Fluoreszenz λ _{max} =713 nm

Beispiel 38: Pigmenteigenschaften von N-(2,5-Di-t-butylphenyl)-perylene-3,4-carboximid bzw. von N-Cyclooctyl-perylene-3,4-dicarboximid

Mit den erwähnten Verbindungen, hergestellt gemäss Beispiel 1 bzw. gemäss Beispiel 7, wird Polyethylenterephthalat (Melinar® 890, ICI) in 0.03% Konzentration gefärbt. Die brilliant orangen Ausfärbungen sind während 5 min bei 300°C wärmostabil; zeigen nach DIN 53775 keine Migration in PVC (24h, 80°C); und weisen eine ausgezeichnete Lichtbeständigkeit nach ISO 105-A02 (5 greyscale nach 500h) auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel I

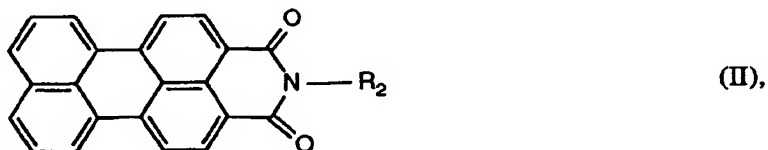


10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

worin R_1 für eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe steht oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrids mit einem primären Amin R_1-NH_2 bei einer Temperatur von 150-350°C und unter Druck, in Gegenwart von Wasser sowie in Gegenwart eines Zink-, Blei-, Calcium- oder Magnesiumsalzes und eines stickstoffhaltigen Heterocyclus als Base.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Salz Bleiacetat, Zinkchlorid oder insbesondere Zinkacetat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin der stickstoffhaltige Heterocyclus Chinolin, Pyridin oder insbesondere Imidazol ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R_1 ein löslichmachender organischer Rest ist, und insbesondere für 2,5-Di-tert-butylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 1-Hexylheptyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Adamantyl oder 4-Carbamoylphenyl steht.
5. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel I nach Anspruch 1 durch Umsetzung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids mit einem primären Amin R_1-NH_2 bei einer Temperatur von 150-350°C und unter Druck in Gegenwart von eines Zink-, Blei-, Calcium- oder Mangansalzes und eines stickstoffhaltigen Heterocyclus als Base.

6. Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel II



40
45
50
55

worin R_2 für eine mindestens 9 C-Atome aufweisende Alkylgruppe steht oder Cycloalkyl, Aralkyl, einen heterocyclischen aromatischen Rest oder einen carbocyclischen aromatischen Rest mit insgesamt mindestens 8 C-Atomen bedeutet.

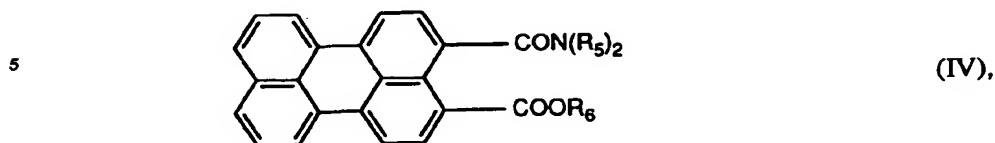
7. Perylen-3,4-dicarbonsäurediester der Formel III



55

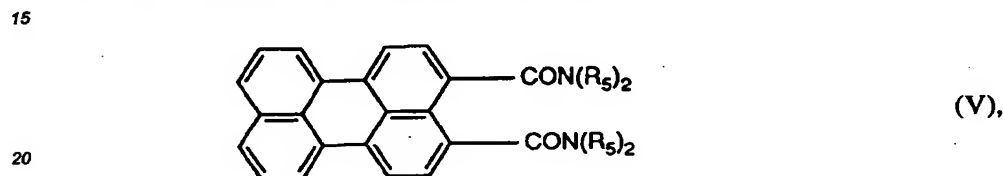
worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten.

8. Perylen-3,4-dicarbonsäureesteramide der Formel IV



10 worin die beiden R_5 gleich oder verschieden sind, und worin R_5 und R_6 unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten.

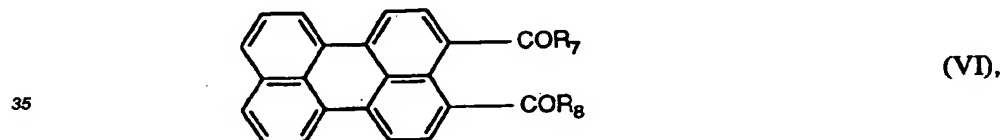
9. Perylen-3,4-dicarbonsäurediamide der Formel V



25 worin die beiden R_5 gleich oder verschieden sind und H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten.

10. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureesteramiden nach Anspruch 9, durch partielle Hydrolyse eines Perylen-3,4-dicarbonsäureimids nach Anspruch 1 gegebenenfalls gefolgt durch Alkylierung bzw. Arylierung des so erhaltenen Produktes.

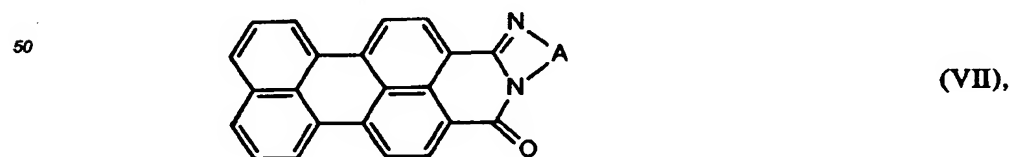
11. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonylderivaten der Formel VI



40 worin R_7 und R_8 unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe oder einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeuten, durch Reduktion der Perylen-3,4-dicarbonsäure oder durch Reduktion der Perylen-3,4-dicarbonsäurediesters nach Anspruch 7, und anschließende Reaktion mit C-Nukleophilen.

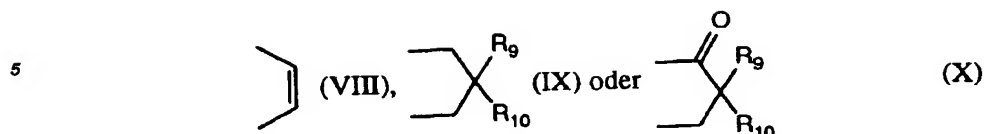
12. Perylen-3,4-dicarbonylivate der Formel VI nach Anspruch 11, mit der Massgabe, dass R_7 und R_8 nicht gleichzeitig Phenyl, p-Tolyl oder 4-Chlorphenyl sind.

13. Perylen-3,4-dicarbonsäureamidine der Formel VII



worin A für C_6 - C_7 -Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen, Pyridylen, einen höher kondensierten aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest oder einen zweiwertigen Rest der Formel VIII, IX oder

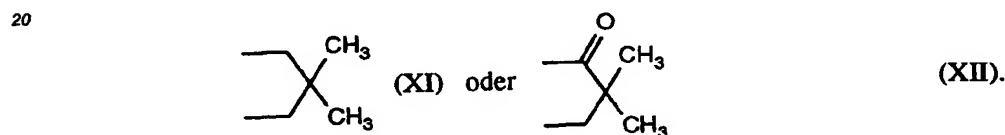
X



10 steht, wobei A durch Halogen, Alkyl, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, und R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder 4-Tolyl sind.

14. Perylenamidine nach Anspruch 13, worin A 1,2-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,2-Phenylen, 2,3- oder 1,8-Naphthylen, 2,3- oder 3,4-Pyridylen, 9,10-Phenanthrylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel VIII, IX oder X bedeutet.

15. Perylenamidine nach Anspruch 13 oder 14, worin A 1,2-Phenylen, 1,8-Naphthylen oder ein zweiwertiger Rest der Formel VIII, XI oder XII ist



25

16. Verfahren zur Herstellung von Perylenamidinen nach Anspruch 13 durch Umsetzung des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids mit einem primären Diamin der Formel XIII

$H_2N-A-NH_2$ (XIII),

30 wobei A die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat, mit der Massgabe, dass A nicht ein Rest der Formel VIII ist.

17. Verfahren zur Herstellung von Perylenamidinen nach Anspruch 13, worin A für einen Rest der Formel VIII steht, durch Umsetzung eines gegebenenfalls substituierten Imidazols mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid.

35

18. In der Masse eingefärbtes hochmolekulares organisches Material enthaltend eine Verbindung nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder 12 bis 15, oder eine Verbindung hergestellt nach einem der Ansprüche 1-5, 10, 11, 16 oder 17.

40 19. Verfahren zum Färben von hochmolekularem organischem Material in der Masse, gekennzeichnet durch Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder 12 bis 15, oder einer Verbindung hergestellt nach einem der Ansprüche 1-5, 10, 11, 16 oder 17.

20. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder 12 bis 15, oder von Verbindungen hergestellt nach einem der Ansprüche 1-5, 10, 11, 16 oder 17 im Sicherheitsdruck, als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, als Laserfarbstoffe, sowie für die Herstellung von Druck-Tonern ("non-impact printing toners"), Farbfiltern, organischen Photorezeptoren, Elektrolumineszenz- und Photolumineszenzelementen oder Sonnenkollektoren.

45

21. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder 12 bis 15, oder von Verbindungen hergestellt nach einem der Ansprüche 1-5, 10, 11, 16 oder 17, die einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-SO_3H$ (sowie deren Metallsalze oder deren Ammoniumsalze) oder $-SO_3R$, wobei R für Alkyl oder Aryl steht, Amino, Acylaminomethyl, Alkylamino, Arylamino, Phthalimidomethyl, Amino-methyl, Dimethylaminomethyl oder Pyrazolomethyl aufweisen, als Rheologieverbesserer.

50

22. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel I nach Anspruch 1 durch Umsetzung von Perylen-3,4-carboximid mit einem Alkylhalogenid R_1-X , worin X für Chlor, Brom oder Iod steht, in Gegenwart einer starken Base.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (UPTO)